

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—53950

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 77/06
C 08 K 7/04

識別記号

庁内整理番号
7142—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 自動車用アンダーフード部品

① 特 願 昭56—152974

② 出 願 昭56(1981)9月29日

⑦ 発 明 者 深井重徳
名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内

⑧ 発 明 者 千葉一正
名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内

⑦ 発 明 者 竹澤良夫
名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内

⑦ 発 明 者 寺島毅
名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内

⑦ 出 願 人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明 細 書

1. 発明の名称

自動車用アンダーフード部品

2. 特許請求の範囲

(A) 脂肪族ポリアミド25～95重量%および

(B) 芳香族アミノ酸および／または芳香族ジカル
ボン酸を主たる構成成分とするポリアミド5～
75重量%からなる混合物100重量部に対し、

(C) 無機質強化材5～200重量部を含有せしめ
た配合物を成形してなる自動車用アンダーフ
ード部品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は塩化カルシウムや塩化亜塩などの金
属ハロゲン化物を主剤とする路面凍結防止剤に
対する耐性が良好で、しかも耐衝撃性や引張強
度などの機械的性質がすぐれたポリアミド製の
自動車用アンダーフード部品に関するものであ
る。

近年自動車産業において、燃費向上のための

軽量化、防錆性および遮音効果等を目的に、従
来の金属部品を樹脂化する傾向が目立っている。
なかでもガラス繊維などの強化材を含有する強
化ポリアミド樹脂は、耐衝撃性、引張強度およ
び曲げ弾性率等の機械的性質に優れ、しかも良
好な耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性および寸法安
定性などを有するという特徴を生かして、自動
車のアンダーフード部品、たとえばクーリング
ファン、ラジエータータンクのトップおよびベ
ース、シリンダーヘッドカバー、オイルパン、
ギヤ、バルブ、ブレーキ配管、燃料配管用チュ
ーブ、その他の排ガス系統部品およびコネクタ
ーなどの電気系統部品など種々の機能部品への
応用が注目されている。

しかし、強化ポリアミド樹脂の内では通常よく
使用される強化ナイロン6や強化ナイロン66
などの比較的アミド基濃度の高い強化脂肪族ポ
リアミドは、無機質の金属塩に対し本質的に強い
親和力を有しているため、過酷な条件においては
塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜

脂等の金属塩に侵されて、短時間のうちにクラックを発生するという重大な欠点を有している。一般に寒冷地方の道路には、とくに冬期の路面凍結を防止するために塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどを主剤とする凍結防止剤が多量に散布されるが、これらの無機金属塩が高温雰囲気にある自動車のアンダーフード部品に付着すると部品にひび割れを生ずることになるため、それに起因する車の事故を招く危険性が多分にある。したがって強化ナイロン6や強化ナイロン66などからなる自動車用アンダーフード部品はすぐれた強靱性や耐熱性を有し、かつ安価にもかかわらず道路凍結防止剤に対する耐性が十分でないことから用途拡大が制限されているのが実状である。

一方、強化ナイロン11や強化ナイロン12などに代表されるアミド基濃度の低い強化脂肪族ポリアミドは優れた耐金属ハロゲン化物性を有しており、耐薬品性も優れているので、特殊な機能部品に使用されているが、金属代替素材

としての引張強度、曲げ弾性率等の機械的物性および耐熱性が不足しており、しかも材料価格が高い事もあつて極めて制限された用途にしか応用されない。

以上のことから、強化ナイロン11あるいは強化ナイロン12などと同等以上の耐金属ハロゲン化物性を有しており、かつ強化ナイロン6あるいは強化ナイロン66などと同等以上の機械的性質を有する材料の出現が熱望されているのが現状である。

そこで本発明者らは前記した如き要求性能を満足する強化ポリアミド系自動車用アンダーフード部品の取得を目的として検討した結果、ナイロン6やナイロン66などの脂肪族ポリアミドに対し、ポリヘキサメチレンイソフルアミド(ナイロン6I)に代表される芳香族成分を含有するポリアミドを特定量混合し、さらに強化材を含有せしめた配合物からなる成形品が上記要求性能を満たし、自動車用アンダーフード部品としてのすぐれた性能を発揮することを見

- 3 -

出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は(Ⅰ)脂肪族ポリアミド20～95重量%および(Ⅱ)芳香族アミノ酸および/または芳香族ジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミド5～75重量%からなる混合物100重量部に対し、(Ⅲ)無機質強化材5～200重量部を含有せしめた配合物を成形してなる自動車用アンダーフード部品を提供するものである。

ナイロン6Iまたはこれとヘキサメチレンテトラフルアミドとの共重合体(ナイロン6I/6T)などのポリアミドをマトリックス樹脂とする強化樹脂が、通常の強化ナイロン6や強化ナイロン66などと同等またはそれ以上の強度や弾性率を有することがすでに知られているが(例えば特公昭45-29387号公報および特開昭53-51251号公報)、この強化ナイロン6Iまたは6I/6Tからなる成形品はナイロン6やナイロン66と同様に金属ハロゲン化物に対する耐性が劣り、塩化カルシウムな

- 4 -

どと接触する際に空孔やクラックを生じ易いという欠点がある。

しかるにこれら金属ハロゲン化物に対する耐性が劣る脂肪族ナイロンとナイロン6Iの両者を混合し、これに強化材を含有せしめた配合物を成形して得られる本発明の自動車用アンダーフード部品は、驚くべきことに金属ハロゲン化物に対する耐性が極めて改良され、しかも強化材含有量を同一水準で比較した場合に強化ナイロン6や強化ナイロン66および強化ナイロン6Iよりもさらにすぐれた機械的性質を発揮する。

またナイロン6、ナイロン66などとナイロン6Iなどの混合物についてはすでにフラットスポット性の改良繊維(特公昭40-17083号公報、特公昭41-7889号公報など)、高収縮性繊維(特公昭42-18575号公報、特開昭52-132150号など)、延伸性やガスバリア性の向上したフィルム(特開昭51-68660号、特開昭52-127977号、

特開昭53-6355号、特開昭53-88053号など)および寸法安定性や衝撃強度のすぐれた成形品(特公昭50-39689号公報)として応用することが検討されているが、これにさらにガラス繊維などの強化材を含有せしめた配合物を自動車用アンダーフード部品の分野に適用することおよびその際に耐金属ハロゲン化物性および機械的性質における上記の如き相乗的な改良効果が得られることは全く知られていない。つまり本発明は特定の強化ポリアミド組成物が奏する新規な相乗効果を見出し、この組成物を自動車用アンダーフード部品という特定の用途に適用して、その効果を最大限に活用することによって発明の根拠を置くものである。

本発明で使用する(I)脂肪族ポリアミドとは、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリウンデカメチレンアジパミド(116)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリ

ラクロアミド(ナイロン12)およびこれらの共重合体、混合重合体などを意味する。ここでいう脂肪族ポリアミドの重合度には特に制限はなく通常相対粘度2.0~6.0の範囲内にあるものを任意に選択できるが、初成物の熔融粘度を考慮すると、比較的低粘度であることが好ましい。なお本発明でいう相対粘度とはポリマ1gを98%濃硫酸100mlに溶解し、25℃で測定した値である。

本発明で使用する(II)成分としての芳香族アミノ酸および/または芳香族ジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドとは芳香族アミノ酸および/または芳香族ジカルボン酸、たとえばパラアミノメチル安息香酸、パラアミノエチル安息香酸、メタアミノメチル安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸などを主要構成成分とする熔融重合が可能なポリアミドを意味する。ポリアミドの他の構成成分となるジアミンはヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-

- 7 -

2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、パラアミノシクロヘキシルメタン、パラアミノシクロヘキシルプロパン、ビス(3-メチル、4-アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミンなどを使用することができる。また必要に応じて用いられる共重合成分は特に限定なく、ε-カプロラクタム、ω-ラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのラクタムまたはアミノ酸、前記した各種ジアミンとアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンニ酸などの脂肪族ジカルボン酸との等モル塩などが利用できる。これらの成分からなるポリアミドの代表例を挙げるとパラアミノメチル安息香酸とε-カプロラクタムとの共重合ポリアミド(ナイロンA M B A/6)、ヘキサメチレンジアミン・イソフタル酸塩あるいはヘキサメチレンジアミ

- 8 -

ン・テレフタル酸塩を主成分とし、ε-カプロラクタム、12-アミノドデカン酸、ヘキサメチレンジアミン・アジピン酸塩、パラアミノシクロヘキシルメタン・アジピン酸塩などを共重合成分とするポリアミド(ナイロン61、61/6T、61/12、6T/6、6T/66、61/P A C M 6)、2,2,4-/2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン・テレフタル酸塩を主成分とするポリアミド(ナイロンT M D T、T M D T/61)、パラアミノシクロヘキシルメタン・イソフタル酸塩またはビス(3-メチル、4-アミノシクロヘキシル)メタン・イソフタル酸塩を主成分とし、ヘキサメチレンジアミン・ドデカンニ酸塩、12-アミノドデカン酸などを共重合成分とするポリアミド(ナイロンP A C M I/612、D M P A C M I/12)などである。もちろん上記したポリアミドの二種以上を併用することも可能である。なおこれらの(II)成分としてのポリアミドの中ではナイロン61の使用が最も推奨される。この(II)成分とし

てのポリアミドの重合度も特に制限はないが組成物の熔融粘度を考慮すると比較的低い重合度を有するポリアミドが適当であり、通常相対粘度が1.5～3.0の範囲内にあることが好ましい。

これらポリアミド(A)および(B)の重合方法は熔融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合●●●●などの方法が利用され、一般的には溶液重合が最も適当である。

本発明に用いることのできる(C)無機質強化材としてはガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、ホウ素繊維、シリコニア繊維、アスベスト繊維、チタン酸カリウイスカなどの繊維状強化材、またはウラストナイト、タルク、雲母、石英などのフィラー状強化材、または球状ガラスなどを使用することができるが、特にガラス繊維、炭素繊維などは補強効果が極めて大きいので本発明の強化材として用いるには最も適している。これらの強化材は未処理のままでも、または熱安定性の良いシラン系カップリング剤などで表面処理されたものでもよく、

- 11 -

いずれの方法をも採用することができる。たとえば、両ポリアミド樹脂のペレット、粉末、細片などと強化材を公知の混合機で均一に混合した後、十分な混練能力のある押出機で熔融混練し、次いで成形する方法が適している。また両ポリアミド樹脂のペレット、粉末、細片などを混合機で均一混合した後、押出機で熔融混合したペレットと強化材とを押出機で熔融均一混練する方法、各ポリアミド樹脂のペレット、粉末、細片などと強化材とを混合機で均一混合した後、別々に押出機で熔融混合したペレットを成形する際に直接成形機内で熔融混練し、次いで成形する方法および予め押出機などを用いて混練ペレット化することなく成形機内で直接混合する方法などを採用できる。

本発明の自動車用アンダーフード部品は上記配合物を射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形など一般に熱可塑性樹脂で公知の成形方法に供することにより成形されるが、とくに射出成形、または押出成形によつて得られたクー

2種類以上の強化材を併用してもよい。

本発明の自動車用アンダーフード部品は(A)脂肪族ポリアミドを25～95重量%、好ましくは40～80重量%および(B)成分ポリアミド5～75重量%、好ましくは20～60重量%からなる混合物100重量部に対し、(C)無機質強化材5～200重量部、好ましくは20～90重量部を含有せしめた配合物から構成される。ここで(A)脂肪族ポリアミドの混合量が、マトリックスポリアミドに対し25重量%以下では耐熱水性が低下し、また95重量%以上では、金属ハロゲン化合物に対する耐性が失われるため好ましくない。また無機質強化材の配合量がマトリックスポリアミド100重量部に対し5重量部以下では強化効果が発現されず、200重量部以上ではポリアミド自体の特徴が発揮されず、逆に機械的性質が低下するため好ましくない。

上記2種のポリアミド(A)、(B)および(C)無機質強化材の混合方法は特に限定されず通常公知の

- 12 -

リングファン、ラジエータータンク、シリンドーヘッドカバー、オイルパン、ギヤ、バルブ、ブレーキ配管、燃料配管、その他のチューブ、パイプ、他の排ガス系統部品、コネクタ、スイッチなどの電気系統部品、シート、パッキングなどが有用である。なお、このようにして得られた成形部品に塗装、蒸着、接着などの二次加工を施すこともできる。

また、本発明の自動車用アンダーフード部品には、その成形性、物性を損わない限りにおいて他の成分、たとえば顔料、染料、耐熱剤、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、結晶核剤、帯電防止剤、可塑剤、他の重合体などを添加導入することができる。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳述する。なお、実施例および比較例に記した試験片の物性測定は次の方法にしたがつて行なつた。

- (1) 引張試験 : ASTM D 638
- (2) 曲げ試験 : ASTM D 790
- (3) アイソット衝撃試験 : ASTM D 256

(4) 耐塩化カルシウム性試験 : フォーグーフォーム成形品を90℃の温水中に24時間浸漬した後、100℃のギヤオープン中に放置し1時間毎に50%塩化カルシウム液を水滴状態で吹き付ける処理を1サイクルとして成形品にひび割れが発生するまでのサイクル数を測定した。

実施例1

相対粘度2.8のナイロン66:50重量%およびヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の等モル比を熔融重合して得た相対粘度2.0のナイロン66:50重量%の合計100重量部に對し、さらにシラン処理を施したガラス繊維(単繊維径:13μ、繊維長3mmのチョップドストランドガラス繊維)を50重量部添加均一混合し、280℃に設定した65mmφ口径の押出機で熔融混練した後ペレット化した。

次にこのペレットを真空乾燥した後、名機の射出成形機を使用してシリンダ温度280℃、金型温度95℃の条件下でクーリングファンを

成形した。得られた成形品を90℃温水中で24時間処理後、小型モーターに取付け、100℃のギヤオープン中で回転させて、前記の耐塩化カルシウム性のサイクルテストを行なった。この結果、10サイクルまで全くひび割れの発生はなく、極めて優れた耐塩化カルシウム性を有する成形品を得ることができた。

また上記で用いたナイロン66:100重量部に対し、ガラス繊維50重量部を添加した混合物を上記と同様に熔融混練し、同様にして得られたクーリングファンを用いて全く同様に耐塩化カルシウム性のサイクルテストを行なったところ、僅か1サイクルで成形品の全表面にひび割れ(クラック)が発生した。

さらに上記で用いたナイロン66:100重量部に対し、ガラス繊維50重量部を添加した混合物を上記と同様に熔融混練し、同様に成形して得られたクーリングファンを用いて全く同様に耐塩化カルシウム性のサイクルテストを行なったところ、僅か1サイクルでクラックが発

- 15 -

生して成形品が破損してしまつた。

またナイロン66とナイロン66の量比を第1表のNo.4のように変更して、同様に成形品を得て耐塩化カルシウム性のサイクルテストを行なった結果、1サイクルで表面にクラックが発生した。

これらの結果および前記各条件で成形した試験片の機械的性質を測定した結果を表1に併せて示す。

- 16 -

第 1 表

		実 験 №	1	2	3	4
配 合 相 成	(A) 脂 肪 族 ポリアミド	混 合 体	ナイロン66	ナイロン66	—	ナイロン66
		相 対 粘 度	2.80	*	—	2.80
		配 合 量 (重量%)	50	100	—	97
	(B) ポリアミド	混 合 体	61	—	61	*
		相 対 粘 度	2.05	—	2.05	*
		配 合 量 (重量%)	50	—	100	3
	(C) 無機質強化材	、 固 相	ガラス繊維	*	*	*
		配 合 量 (重量部/ポリアミド100重量部)	50	*	*	*
	耐塩化カルシウム性	クラック発生までの サイクル数	10以上	1	1	1
機 械 的 性 質		引 張 強 度 (Kg/cm^2)	1900	1800	1800	1800
		曲 げ 強 度 (Kg/cm^2)	2800	2700	2700	2700
		曲 げ 弾 性 率 (Kg/cm^2)	10.8×10^4	10.5×10^4	11.3×10^4	10.5×10^4
		アイゾット硬度 ($\text{Kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ ノッチ)	10.2	9.5	9.7	9.5

- 18 -

第1表から明らかなように、本発明の成形品(№1)は強化ナイロン66または強化ナイロン61の成形品(№2、3)に比し、耐塩化カルシウム性が飛躍的に向上しており、しかも2種のポリアミド(A)、(B)のブレンドにより、これら各ポリアミド単独の強化品よりも相乗的に向上した機械的性質を有することが明らかである。

またポリアミドマトリックス中のナイロン61の混合量が5重量%以下(№4)では耐塩化カルシウム性が不十分である。

実施例2

第2表に示した各種脂肪族ポリアミド(A)、芳香族ジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミド(B)および強化材(C)をそれぞれの量比で混合し、実施例1と同様の条件で溶融混練ペレット化した。

次に各ペレットから第2表に示した射出成形条件で試験片を成形し、それぞれの耐塩化カルシウム性および機械的性質を評価した。これらの結果を第2表に示す。

なお第2表におけるポリアミド(B)の詳細は次のとおりである。

TMDT・・・2,2,4および2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなるポリアミド

6I/PACM6(75/25)・・・ヘキサメチレンジアミン・イソフタル酸塩75重量%とパラアミノシクロヘキシルメタン・アジピン酸塩25重量%からなる共重合ポリアミド

PACMI/12(70/30)・・・パラアミノシクロヘキシルメタン・イソフタル酸塩70重量%と12-アミノドデカン酸30重量%からなる共重合ポリアミド

6I/6T(60/40)・・・ヘキサメチレンジアミン・イソフタル酸塩60重量%とヘキサメチレンジアミン・テレフタル酸塩40重量%からなる共重合ポリアミド

実 験			No	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
配 合	(Ⅱ) 芳香族ジカルボン酸を 主たる構成成分とする ポリアミド	重 合 体	TMDT	61	61/PAOM5: 75/25	PAOM4/12 70/30	61/6T 60/40	61	61	TMDT	TMDT	61/6T 60/40	
		相 対 粘 度	2.75	1.82	2.14	1.95	・	1.90	1.79	2.75	・	1.90	
		配 合 量 (重量%)	40	・	・	・	・	30	60	30	50	・	
		重 合 体	ナイロン66	・	・	・	・	ナイロン6	ナイロン610	ナイロン6	・	・	
組	(Ⅲ) 脂肪族ポリアミド	相 対 粘 度	2.80	・	2.76	・	・	2.75	2.59	2.75	・	2.82	
		配 合 量 (重量%)	60	・	・	・	・	70	40	70	50	・	
成	(Ⅳ) 強 化 材	種 類	ガラス繊維	・	・	・	・	・	・	・	炭素繊維	・	
		配 合 量 (重量部/ポリアミド100重量部)	45	55	45	85	50	・	55	85	45	25	
混合物の射出成形 条 件			シリンダ温度 (℃)	280	・	・	・	・	260	・	・	・	
			金型温度 (℃)	95	・	・	・	・	80	・	・	・	
耐塩化カルシウム性			クラックが発生する までのサイクル数	20以上	18	16	20以上	15	13	20以上	14	20以上	・
機 械 的 性 質			引 張 強 度 (K_g/cm^2)	1800	1900	1900	2000	1600	1800	1700	2100	2500	2000
			曲 げ 強 度 (K_g/cm^2)	2600	2700	2500	2800	2400	2700	2600	2900	3300	2700
			曲 げ 弾 性 率 (K_g/cm^2)	95×10^4	105×10^4	93×10^4	108×10^4	89×10^4	98×10^4	102×10^4	110×10^4	185×10^4	135×10^4
			アイソット衝撃強度 ($K_g \cdot cm/cm^2$ ノッチ)	8.5	10.7	8.2	11.0	8.8	10.8	9.7	12.2	4.0	4.5

- 2 1 -

第2表の結果から明らかなように、本発明の自動車用アンダーフード部品はいずれもすぐれた耐塩化カルシウム性と機械的性質を有している。またこれらの成形品を100℃の熱水中で500時間処理したがいずれも成形品表面、内層ともに異常がなく、良好な耐熱水性を有していた。

特許出願人 東レ株式会社

手 続 補 正 書

昭和 年 月 日

57.1.25

特許庁長官 梶 田 春 樹 殿

1. 事 件 の 表 示

昭和56年特許願第152974号

2. 発 明 の 名 称

自動車用アンダーフード部品

3. 補 正 を す る 者

事件との関係 特 許 出 願 人
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地
名 称 (315) 東 レ 株 式 会 社
代表取締役 伊 藤 昌 子
社 長 井 川 元 雄

4. 補 正 命 令 の 日 付

自 発

5. 補正により増加する発明の数 0

6. 補 正 の 対 象

明細書中「特許請求の範囲」および
「発明の詳細な説明」の各欄に「特許」

7. 補 正 の 内 容

(別 紙)

特許請求の範囲

(1) 明細書中第1頁5～11行の“特許請求の範囲”を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書中第4頁17行、第5頁5行、第8頁12行および第19頁13～14行の“ポリアミド”を「非晶性ポリアミド」と補正する。

(3) 明細書中第9頁17行
“パラアミノメチル安息香酸”を「メタアミノメチル安息香酸」と補正する。

(4) 明細書中第10頁6行
“6I/6、6I/66、”を「6I/6、6I/66、」と補正する。

(5) 明細書中第11頁8行
“溶媒重合”を「溶融重合」と補正する。

(A)脂肪族ポリアミド25～95重量%および(B)芳香族アミノ酸および/または芳香族ジカルボン酸を主たる構成成分とする非晶性ポリアミド5～75重量%からなる混合物100重量部に對し、(C)無機質強化材5～200重量部を含有せしめた配合物を成形してなる自動車用アンダーフード部品。